

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 694 018

(21) N° d'enregistrement national :

92 09112

(51) Int Cl⁵ : C 12 N 9/98, 5/14, A 61 K 7/11//C 12 N 9/02

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 23.07.92.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.01.94 Bulletin 94/04.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : *Société Anonyme dite: L'OREAL —
FR.*

(72) Inventeur(s) : Martin Richard, Jumino Alex, Dubief
Claude, Rosenbaum Georges et Audousset Marie-
Pascale.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Bureau D.A. Casalonga - Josse.

(54) Utilisation de laccases d'origine végétale comme agents oxydants en cosmétique, compositions cosmétiques les contenant, procédé de traitement cosmétique les mettant en œuvre et procédé d'obtention de ces enzymes.

(57) La présente invention concerne l'utilisation d'une enzyme du type laccase d'origine végétale ou d'un extrait actif de végétaux en comportant, comme agent oxydant utile en cosmétique, ainsi que des procédés de traitement cosmétique des cheveux les mettant en œuvre, le procédé d'obtention de ces enzymes et des compositions cosmétiques de traitement de coloration des cheveux et pour leur déformation permanente.

FR 2 694 018 - A1



Utilisation de laccases d'origine végétale comme agents oxydants en cosmétique, compositions cosmétiques les contenant, procédé de traitement cosmétique les mettant en oeuvre, et procédé d'obtention de ces enzymes.

5

La présente invention concerne l'utilisation de laccases d'origine végétales comme agents oxydants en cosmétique notamment pour la teinture oxydative des cheveux ou la déformation permanente des cheveux, les procédés de traitement cosmétique tels que les procédés de teinture ou de déformation permanente des cheveux où de telles enzymes sont utilisées, des compositions pour la mise en oeuvre de ces procédés ainsi qu'un procédé d'obtention des enzymes.

10

Dans le domaine de la cosmétique capillaire, il est connu d'utiliser des agents oxydants, notamment dans les procédés de teinture oxydative des cheveux ou encore dans les procédés de déformation permanente des cheveux. Il est notamment connu, par FR-A-2 112 549, d'activer le procédé oxydant des précurseurs de colorants en utilisant une oxydase. Ce document décrit notamment des laccases d'origine fongique.

15

La technique classique pour réaliser la déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des ponts disulfures de la kératine à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur (étape de réduction) et, après rinçage éventuel de la chevelure, à reconstituer, dans un second temps, lesdites liaisons disulfures en appliquant sur les cheveux sous tension une composition dite composition neutralisante ou oxydante (étape d'oxydation dite aussi étape de fixation), la chevelure conservant ainsi la forme définitive désirée. Ces techniques permettent de réaliser, indifféremment, une ondulation des cheveux, un défrisage ou un décrêpage des cheveux.

20

25

30

Les agents oxydants usuels pour la réalisation de l'étape de fixation dans un traitement de permanente, sont généralement choisis parmi l'eau oxygénée, les bromates de métaux alcalins, le perborate de sodium, les plus couramment utilisés étant l'eau oxygénée et les bromates alcalins. Ces agents oxydants présentent cependant un

35

certain nombre d'inconvénients. En effet, l'eau oxygénée peut entraîner pour les cheveux une teneur accrue en acide cystéique qui provoque la dégradation de la fibre capillaire et, en outre, une attaque partielle de la mélanine du cheveu, ce qui conduit à l'éclaircissement de la fibre. Par ailleurs, les bromates ont un effet détériorant sur les
5 cheveux et peuvent leur communiquer un toucher rêche.

Ces désavantages ont conduit à essayer d'associer les agents oxydants ci-dessus à d'autres composés comme des composés cationiques tels que les dextranes cationiques ou les celluloses cationiques, des acides aminés, des glutamates d'acyles ou la
10 chlorophylle, ce qui complique la formulation des compositions ou solutions oxydantes.

En plus de l'intérêt à titre d'agent oxydant dans les procédés de teinture des cheveux, la demanderesse a donc mis en évidence l'intérêt des extraits actifs du type laccase d'origine végétale comme fixateurs de permanente qui, d'une part, ne présentent pas les inconvénients ci-
15 dessus et, d'autre part, sont d'usage simple et qui ne nécessitent pas d'association avec d'autres agents oxydants.

La demanderesse a donc maintenant découvert, de façon
20 surprenante, que certaines laccases, d'origine végétale, ont des propriétés et des activités spécifiques particulièrement intéressantes du point de vue de leur pouvoir oxydant en cosmétique notamment pour la teinture oxydative des cheveux ou leur déformation permanente (bien supérieur à celui des laccases d'origine fongique ou
25 animale) et dont le prix de revient est particulièrement intéressant par rapport à celui des laccases fongiques commerciales connues. Par ailleurs et enfin, elles peuvent être facilement extraites de produits naturels et éventuellement être utilisées sous forme de broyats des substances naturelles les contenant.

30 L'invention a donc pour objet l'utilisation de laccases d'origine végétale comme agent oxydant en cosmétique notamment dans le cadre de la coloration permanente ou de la déformation des cheveux.

Un autre objet de l'invention est constitué par les compositions et les procédés les mettant en oeuvre.

35 L'invention a également pour objet la préparation de ces laccases

d'origine végétale et les laccases ainsi obtenues.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description des exemples qui suivent.

5 Les laccases d'origine végétale, isolées ou sous forme d'extraits actifs de végétaux, sont utilisées conformément à un premier objet de l'invention comme agent oxydant dans les traitements cosmétiques des cheveux, mettant habituellement en oeuvre un agent oxydant.

Par "laccases d'origine végétale", on entend les laccases produites par des végétaux qui effectuent la synthèse chlorophyllienne.

10 Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer celles que l'on retrouve par exemple dans les extraits de *Rosmarinus* off., *Solanum tuberosum*, *Iris* sp, *Coffea* sp, *Daucus carota*, *Vinca minor*, *Persea americana*, *Catharanthus roseus*, *Musa* sp. *Malus pumila*, *Gingko biloba* et *Monotropa hypopitys* (sucepin).

15 Les laccases utilisables selon l'invention, sont choisies parmi celles qui ont de préférence un poids moléculaire compris entre 10.000 et 180.000 daltons.

Les laccases d'origine végétale peuvent également être utilisées sous forme d'extraits actifs des végétaux les contenant.

20 Ces extraits végétaux actifs, sont préparés, ce qui constitue un autre objet de l'invention, par broyage de matériel végétal (tiges, feuilles, racines des plantes entières) et extraction dans un solvant ou par culture de cellules végétales indifférenciées.

25 La culture de cellules végétales indifférenciées consiste à introduire dans un milieu de culture classique, selon les méthodes conventionnelles un inoculum de cellules végétales fraîches issues de culture régulièrement entretenues. La quantité de cellules végétales est de 30 à 50 g/litre. Comme milieu de culture classique, on peut citer : Gamborg, Heller, Murashige et Skoog.

30 L'utilisation de cultures jeunes, de préférence âgées de moins de 10 jours, permet d'obtenir une meilleure activité enzymatique.

Lorsque la culture a atteint la phase exponentielle de croissance (3 à 5 jours), on peut utiliser ce milieu tel quel.

35 Si on le souhaite, on peut filtrer les débris cellulaires et récupérer

la phase liquide qui est alors éventuellement concentrée et/ou purifiée par précipitation sélective ou par chromatographie, par exemple.

5 Dans le cas où l'on utilise, pour préparer un extrait actif, des tubercules de plantes, notamment, on peut effectuer seulement un broyage, l'extraction dans un solvant n'étant alors pas nécessaire.

De préférence, on effectue un cryobroyage qui permet d'obtenir l'extrait sous forme de poudre, cette poudre étant alors purifiée, par exemple par extraction dans un solvant aqueux, puis précipitation sélective. L'extraction s'effectue de préférence à pH acide.

10 Les actifs peuvent être conservés sous forme lyophilisée par exemple, ou sous toute autre forme usuelle, en présence ou non de conservateurs usuels non oxydables par les actifs.

15 Dans certains cas, et notamment dans le cas des extraits de végétaux entiers, il peut être utile, voire nécessaire, d'adjoindre des inhibiteurs de protéases, protéases qui inhiberaient l'action des actifs et notamment des laccases. On peut également séparer les protéases des extraits actifs par chromatographie, par exemple.

20 Par extraits végétaux actifs au sens de l'invention, on entend des substances présentes dans des extraits et capables d'induire les réactions d'hydroxylation puis d'oxydation permettant de transformer des phénols en benzoquinone-1,2, et d'oxyder l'hydroquinone en benzoquinone-1,4 ou de façon générale, d'activer des processus d'oxydation par l'oxygène atmosphérique mis en oeuvre notamment dans les procédés de teinture d'oxydation des cheveux ou de fixation d'une permanente.

25 L'invention concerne également les extraits végétaux actifs susceptibles d'être obtenus par les procédés ci-dessus, et notamment les laccases d'origine végétale ayant un poids moléculaire compris entre 10.000 et 180.000 daltons.

30 Les laccases d'origine végétale et les extraits actifs de végétaux contenant des enzymes du type laccase, ont révélé des propriétés d'agents oxydants en cosmétique bien supérieures à celles des laccases d'origine fongique, d'une part, et de laccases d'origine animale (ceruloplasmine), d'autre part, notamment par des tests comparant la densité optique au temps zéro et après un temps déterminé

35

d'incubation, de solutions les contenant en présence de précurseurs de colorants d'oxydation et/ou de certains dérivés indoliques hydroxylés, aminés ou alcoxylés, notamment. Par ailleurs, les actifs comportant des enzymes du type laccase d'origine végétale selon l'invention, ont permis d'obtenir de bons résultats lors de la déformation permanente des cheveux.

Les laccases d'origine végétale et les extraits actifs de végétaux les contenant sont utilisés plus particulièrement dans des procédés de traitement cosmétique de coloration ou de déformation permanente des cheveux.

Le procédé de traitement cosmétique conforme à l'invention consiste à mettre en oeuvre, à titre d'agent oxydant ou d'agent fixateur, au moins une laccase d'origine végétale ou un extrait actif de végétaux contenant une laccase tels qu'obtenus selon l'invention et définis ci-dessus.

Le procédé de teinture selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte l'application simultanée ou séquentielle, d'une part, d'une composition comportant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant d'oxydation du type ortho ou para, un coupleur ou modificateur et, d'autre part, une composition comportant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins une enzyme du type laccase d'origine végétale ou un extrait actif contenant de telles enzymes tel que défini ci-dessus.

Les procédés de coloration oxydative des cheveux, dans lesquels les enzymes du type laccase d'origine végétale sont utilisées selon l'invention, peuvent être aussi bien des procédés en une étape où le précurseur de colorant d'oxydation du type ortho ou para est appliqué en même temps que l'agent oxydant, que des procédés de teinture en deux étapes, le précurseur de colorant d'oxydation du type ortho ou para étant alors appliqué dans la première étape, l'enzyme dans la deuxième étape, les coupleurs pouvant être présents dans l'une des compositions appliquées dans la première ou dans la deuxième étape.

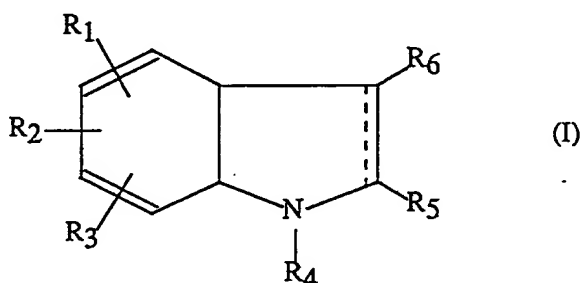
Par précurseur de colorant d'oxydation du type ortho ou para selon l'invention, on entend des composés aromatiques comportant, soit deux fonctions amine, soit une fonction amine et une fonction hydroxy en

position para ou ortho, l'une par rapport à l'autre, susceptibles de donner naissance à des formes quinones monoimines ou quinone diimines, par oxydation.

On entend par coupleur ou modificateur des composés du type métadiamines, métaaminophénols ou polyphénols qui, pris isolément, ne donnent pas de coloration ou seulement des colorations faibles par oxydation.

On peut citer, notamment, à titre d'exemple et de simple référence, les précurseurs de colorants et les coupleurs cités aux pages 263 à 287 de "Science des traitements capillaires" de Charles Zviak, édition Masson, 1988.

Les procédés selon l'invention peuvent également mettre en oeuvre des dérivés hydroxyindoliques ou hydroxyindoliniques de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- R_4 désigne hydrogène, alkyle ou hydroxyalkyle,
 - R_5 représente hydrogène, alkyle ou COOR, R représentant hydrogène ou alkyle,
 - R_6 représente un atome d'hydrogène, alkyle ou aminoalkyle,
 - R_1 représente OH,
 - R_2 représente hydrogène, OH ou OR, R étant un alkyle,
 - R_3 représente hydrogène, alcoxy ou alkyle,
- sous réserve que R_1 et R_2 soient en position ortho ou para, l'un par rapport à l'autre, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon l'invention, les procédés de teinture des cheveux mettant en oeuvre des hydroxyindoles ou des hydroxyindolines en présence de

laccases d'origine végétale ou d'extraits de végétaux en contenant, constituent une réalisation préférée.

On préfère particulièrement réaliser l'oxydation des hydroxy-indoles ou hydroxyindolines de formule (I), dans laquelle R_1 représente OH, R_2 représente OH ou OR, R représentant un groupement alkyle en C_1 à C_4 , et R_3 à R_6 ont les significations ci-dessus.

Une autre réalisation préférée est constituée par un procédé de teinture d'oxydation mettant en oeuvre une composition contenant un précurseur de colorant d'oxydation de type para ou ortho tel que décrit ci-dessus et un hydroxyindole ou une hydroxyindoline de formule (I), à titre de coupleur, en présence de laccases d'origine végétale ou d'extraits de végétaux les contenant.

L'invention concerne également des compositions cosmétiques de teinture oxydative des cheveux, comportant au moins :

(A) un constituant comportant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant d'oxydation du type para ou ortho, ayant deux fonctions amines ou une fonction amine et une fonction hydroxy, en position para ou ortho l'une par rapport à l'autre et/ou un composant indolique du type hydroxyindole ou hydroxyindoline, tel que défini ci-dessus, et

(B) un constituant oxydant comportant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins une enzyme du type laccase d'origine végétale ou un extrait actif en comportant.

Dans le cas où la composition selon l'invention comporte des précurseurs de colorants d'oxydation, des coupleurs peuvent en outre être prévus dans l'un ou l'autre des constituants.

Le procédé de déformation permanente des cheveux, qui constitue un autre objet de l'invention comporte une étape de réduction et une étape de fixation, est caractérisé en ce que l'étape de fixation, éventuellement précédée par un rinçage, est réalisée par l'application sur les cheveux soumis à une déformation mécanique, d'une composition comportant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une enzyme du type laccase d'origine végétale ou un extrait actif de végétaux en comportant. Cette composition de fixation est

maintenue sur les cheveux pendant 1 à 30 minutes, de préférence 2 à 20 minutes, et son application est suivie d'un rinçage.

Quand il s'agit d'un procédé d'ondulation permanente des cheveux, on applique une composition réductrice usuelle, c'est-à-dire qu'elle
5 comporte les réducteurs ou des mélanges de réducteurs usuels et connus pendant le temps nécessaire à la réduction, sur des cheveux préalablement enroulés sur des rouleaux, puis, après avoir rincé abondamment, on applique, sur les cheveux enroulés, la composition
10 neutralisante, oxydante et fixatrice, selon l'invention, pendant un temps de pose de 1 à 30 minutes et de préférence 2 à 20 minutes, puis, après avoir enlevé les rouleaux, on rince abondamment la chevelure.

Lorsqu'il s'agit de déformer de façon permanente par défrisage ou décrêpage des cheveux, on applique sur les cheveux une composition réductrice usuelle, puis l'on soumet les cheveux à une déformation
15 mécanique, par une opération de lissage des cheveux avec, par exemple, un peigne à larges dents, le dos d'un peigne ou la main, puis, après un temps de pose de 5 à 60 minutes, et de préférence 5 à 30 minutes, on procède à un nouveau lissage, puis on rince et on applique
20 alors la composition neutralisante ou fixatrice selon l'invention que l'on laisse agir pendant 1 à 30 minutes environ, puis on rince les cheveux.

Notamment pour le mode de réalisation du procédé de traitement oxydatif des cheveux menant à la déformation permanente des
25 cheveux, on peut utiliser les végétaux sous forme de broyats, d'extraits, de lyophilisats ou de culture de cellules.

Dans cette forme de réalisation de l'invention, on peut citer à titre d'exemple, l'utilisation de *Solanum tuberosum* de variétés différentes. On peut citer notamment les variétés Bintje ou Charlotte.

La présente invention concerne également des compositions cosmétiques de fixation pour la déformation permanente des cheveux
30 comportant, éventuellement dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins une enzyme du type laccase d'origine végétale ou un extrait actif en comportant. Cette composition peut être sous forme de broyat de matériel végétal ou encore renfermer, dans un solvant
35 cosmétiquement acceptable, du matériel végétal sous forme compatible

avec un milieu aqueux ou eau-solvant. Le solvant peut être choisi parmi les solvants cosmétiquement acceptables tels que les alcools en C₂-C₄.

5 Par ailleurs, la composition oxydante contenant la laccase d'origine végétale ou un extrait en contenant peut également renfermer des épaississants compatibles avec le milieu, des tensio-actifs de nature anionique, non-ionique, amphotère, zwitterionique, ou cationique; des agents acidifiants ou alcalinisants ou encore d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables usuels pour la réalisation de
10 permanentes ou de teinture d'oxydation, comme par exemple des agents traitants, des adoucissants, des opacifiants, des séquestrants, des stabilisants, des conservateurs ou des parfums.

La présente invention concerne également des dispositifs comportant au moins deux compartiments et destinés à la teinture ou à
15 la déformation permanente des cheveux, comportant au moins un compartiment destiné à recevoir une composition comportant au moins un précurseur de colorant d'oxydation et/ou un dérivé hydroxyindolique ou hydroxyindolinique ou une composition réductrice et, dans l'autre compartiment, une composition neutralisante
20 ou fixatrice ou oxydante telle que définie ci-dessus.

Les exemples suivants sont destinés à décrire l'invention sans en limiter la portée.

25

30

35

EXEMPLES DE PREPARATION D'ACTIFS

EXEMPLE 1

Des actifs sont produits in vitro, excrétés dans un milieu de culture de cellules indifférenciées de *Rosmarinus off*.

Après séparation des cellules du milieu par filtration sur filtre de 50 µm, les débris cellulaires sont éliminés par filtration fine (0,4 µm).

On peut effectuer une purification des actifs en deux temps :

- concentration sous vide à 50°C

- précipitation à l'éthanol de l'extrait brut concentré.

Deux fractions actives sont ainsi récupérées : la première fraction, qui précipite entre 45 et 50% d'éthanol, est constituée d'un mélange de trois groupes d'enzymes dont l'un a un poids moléculaire (PM) supérieur à 600 000 daltons, le deuxième est constitué d'une seule enzyme d'un poids moléculaire de 132 000 daltons et le troisième est constitué d'une seule enzyme d'un poids moléculaire de 30 000 daltons, et la seconde fraction, qui précipite entre 55 et 60% d'éthanol est constituée d'une laccase dont le PM est égal à 130 000 daltons et qui présente la plus grande activité.

On obtient de la même façon des extraits actifs à partir de jus de culture in vitro d'*Iris sp.*, de *Catharanthus roseus*, de *Coffea sp.*, de *Daucus carota*, de *Vinca minor*, de *Persea americana*, de *Musa sp.*, de *Malus pumila*, de *Solanum tuberosum*, de *Gingko biloba* et de *Monotropa hypopythys* (sucepin).

EXEMPLE 2

5 Sur des plantes fraîchement récoltées, on procède à un cryobroyage (dans de l'azote liquide, par exemple). La poudre ainsi récupérée est extraite dans de l'eau ou dans un tampon phosphate (6,4 g/l KH_2PO_4 + 0,52 g/l de Na_2HPO_4) pour obtenir un pH de 5,5. Cette extraction s'opère à 4°C durant 10 minutes sous une agitation vigoureuse.

10 La précipitation sélective à l'éthanol telle qu'elle est décrite à l'exemple 1, est alors éventuellement appliquée. Les fractions obtenues peuvent être lyophilisées selon les techniques classiques.

15 On obtient ainsi des extraits d'actifs produits in vivo à partir d'Iris sp., de Catharanthus roseus, de Coffea sp, de Daucus carota, de Vinca minor, de Persea americana, de Musa sp, de Malus pumila, de Solanum tuberosum, de Gingko biloba et de Monotropa hypopythys (sucepin).

Mise en évidence de l'activité oxydante d'extrait de Rosmarinus off :

20 On prépare une solution 10 m molaire (solution A) de dérivé indolique dans un tampon tris-acétate (pH 6) :

D'autre part, on prépare une solution B contenant 5 g de lyophilisat de Rosmarinus off dans 20 ml de tampon.

25 On mélange 1 partie de A à 9 parties de B et on mesure la densité optique des compositions au temps 0 et après maturation à 37°C pendant 3 minutes.

Dans le tableau ci-après, on a exprimé le ΔD_0 qui est la différence de densité optique entre le temps 0 et après 3 mn, à la longueur d'onde maximale d'absorption pour chaque produit formé.

30

35

5

10

15

20

25

30

35

Composé	λ_{max}	ΔD_0
5,6-dihydroxyindole	405	0,396
5,6-dihydroxy 2-carboxy indole	550	0,175
2-méthyl 5,6-dihydroxyindole	330	0,417
Bromhydrate de 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole	468	0,162
1-méthyl 5,6-dihydroxyindole	478	0,136
4-hydroxyindole	615	0,241
6-hydroxy 7-méthoxyindole	385	0,616
4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole	753	0,245

EXEMPLES D'UTILISATION**TEINTURE CAPILLAIRE EXEMPLE 1**

5 On procède à la coloration de cheveux gris à 90 % de blancs en appliquant, pendant 10 minutes à 35°C, la composition suivante :

- 5,6-dihydroxyindole	2 g
- Ethanol	15 g
- Eau	100 g
qsp	

10 Après rinçage, on applique pendant 20 minutes à 35°C la solution suivante :

- Lyophilisat de romarin selon l'exemple 1 ou 2	1 g
- Eau	100 g
qsp	

15 Après avoir effectué un shampooing et un rinçage, on obtient une coloration gris cendré.

EXEMPLE 2 TEINTURE CAPILLAIRE

20 On procède à la coloration de cheveux gris à 90 % de blancs en appliquant pendant 20 minutes à 35°C la composition obtenue par ajout de 150 g d'eau au mélange suivant :

- 5,6-dihydroxyindole	2 g
- Lyophilisat de romarin selon l'exemple 1 ou 2	1 g
- Acide citrique	10 g
- Ethanol absolu	28,5 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 4 moles	
d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination	
"CEMULSOLNP4"	26,5 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 9 moles	
d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination	
"CEMULSOLNP9"	100 g
qsp	

35 Après shampooing et rinçage, on obtient une coloration gris cendré légèrement beige.

EXEMPLE 3

On prépare et on utilise les compositions A₁ et B₁ suivantes :

composition A₁

5	- P. phénylène diamine	0,27 g
	- 2-méthyl 5-aminophénol	0,31 g
	- éthanol	20 g
	- eau	qsp
		100 g

10 composition B₁ (Solution oxydante)

Conformément à l'exemple de préparation 1, on obtient des laccases d'origine végétale à partir de cellules indifférenciée de romarin par cryobroyage, extraction et lyophilisation. On dissout 0,5 g du lyophilisat dans un tampon phosphate à pH 6,5 dans des quantités
15 suffisantes pour obtenir 20 ml. Après agitation, on filtre le cas échéant.

On mélange 10ml de la composition A₁ à 10 ml de la composition B₁ au moment de l'emploi.

Les compositions sont appliqués sur les mèches de cheveux gris à 90
20 % de blancs pendant 30 mn à 30°C. Après rinçage, les cheveux sont séchés.

Dans ces conditions de teinture, on obtient une couleur beige rosé.

EXEMPLE4

25

Composition A₂

	- P. aminophénol	0,27 g
	- 2-méthyl 5-aminophénol	0,31 g
	- éthanol	20 g
30	- Eau	qsp
		100 g

On mélange 10 ml de la composition A₂ à 10 ml de la composition B₁, au moment de l'emploi, et , dans les mêmes conditions de teinture que celles de l'exemple 3, on obtient une couleur jaune-orangé soutenue.

35

EXEMPLE 5**Composition A₃**

5	- 4-hydroxy 5-éthoxy indole	0,44 g
	- éthanol	20 g
	- Eau qsp	100 g

10 En mélangeant 10 ml de A₃ à 10 ml de B₁ de l'exemple 3 ci-dessus, au moment de l'emploi, on obtient, dans les mêmes conditions de teinture que l'exemple 3, une couleur mauve franc.

EXEMPLE 6**Composition A₄**

15	- 4-hydroxyindole	0,33 g
	- éthanol	10 g
	- Eau qsp	100 g

20 En mélangeant 10 ml de la composition A₄ à 10 ml de la composition B₁ de l'exemple 3, au moment de l'emploi, dans les mêmes conditions de teinture que celles de l'exemple 3, on obtient une couleur gris uniforme.

25 EXEMPLE 7**Composition A₅**

30	- 5,6-dihydroxyindole	1 g
	- Ethanol	15 g
	- Hydroxyéthylcellulose vendue sous la dénomination "NATROSOL 250 HHR" par la Société AQUALON	0,5 g
35	- Alkylpolyglycoside vendu sous la dénomination "TRITON CG110" par la Société ROHM et HAAS	4,9 g MA

- Lauryléther sulfate de sodium		0,1 g MA
- Triéthanolamine	qs	pH 6,5
- Eau	qsp	100 g

5

Composition B₂

On lave soigneusement des pommes de terre de variété jaune (Bintje ou Charlotte) on les broie finement à l'aide d'un mini-hachoir.

10 On applique la composition A₅ pendant 15 mn sur des cheveux gris à 90% de blancs. Après rinçage, on applique une quantité pondérale équivalente de B₂ pendant 15 mn. Après rinçage et shampooing, les cheveux sont teints en blond naturel cendré.

15

EXEMPLE 8**Traitement de déformation permanente**

On réalise les étapes de réduction et de fixation suivantes :

20

Etape de réduction

On prépare la composition réductrice suivante :

25	Acide thioglycolique		9,2 g
	Chlorure de diméthyl hydroxyéthyl oléocétyl ammonium		0,3 g
	Ammoniaque	qs	pH 8,5
	Conservateur, parfum	qs	
30	Eau	qsp	100 g

Cette composition est appliquée sur des cheveux naturels chatain, préalablement enroulés sur des bigoudis. On laisse agir pendant 15 minutes puis on rince abondamment avec de l'eau.

35

Etape de fixation

On lave soigneusement des pommes de terre de variété Bintje. On les broie finement à l'aide d'un mini-hachoir.

5

On applique ce broyat pendant 10 minutes sur les cheveux enroulés. On enlève les bigoudis puis on rince abondamment à l'eau.

10

Après séchage, les cheveux présentent un bon degré de frisure, sont doux ne sont pas décolorés par le traitement.

EXEMPLE 9**Ondulation permanente**

15

On réalise une ondulation permanente suivant l'exemple 8 avec les compositions suivantes :

Etape de réduction

20

On prépare la composition réductrice suivante :

	- Cystéine		6,1 g
	- Monoéthanolamine	qs	pH 8,9
25	- Séquestrant	qs	
	- Eau	qsp	100 g

Etape de fixation

30

On prépare un broyat avec des pommes de terre de variété Charlotte.

35

Après séchage, les cheveux présentent une frisure naturelle, sont doux et ne sont pas décolorés par le traitement.

REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une enzyme du type laccase d'origine végétale ou d'un extrait actif de végétaux en comportant, comme agent oxydant utile en cosmétique.

5 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un traitement de coloration oxydative.

3. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un traitement de déformation permanente des cheveux.

10 4. Procédé d'obtention d'enzyme du type laccase d'origine végétale ou extrait actif contenant ladite enzyme, caractérisé par le fait que l'on réalise soit le broyage de matériel végétal, éventuellement suivi d'une extraction dans un solvant et éventuellement d'une purification, soit on réalise la culture de cellules végétales indifférenciées, suivie d'une filtration et éventuellement d'une purification.

15 5. Procédé d'obtention d'enzyme selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que son poids moléculaire est d'environ 130.000 daltons.

20 6. Procédé d'obtention d'Enzyme selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que le matériel végétal est choisi parmi Rosmarinus off, Iris sp., Catharanthus roseus, Coffea sp, Daucus carota, Vinca minor, Persea americana, Musa sp, Malus pumila, Solanum tuberosum, Gingko biloba et Monotropa hypopythys (sucepin).

25 7. Procédé de traitement cosmétique des cheveux mettant en oeuvre un agent oxydant, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est une laccase d'origine végétale ou un extrait actif de végétaux en contenant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 4 à 6.

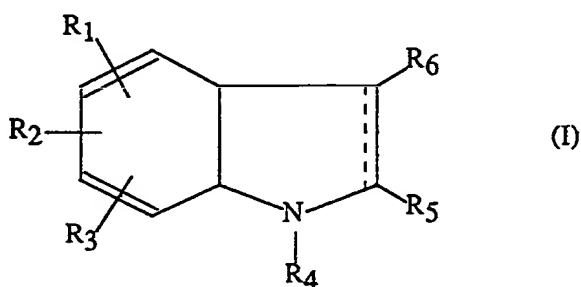
30 8. Procédé de traitement selon la revendication 7 constitué par un procédé de teinture oxydative des cheveux, caractérisé en ce que l'on applique sur les cheveux, simultanément ou séquentiellement au moins une composition comportant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, un précurseur de colorant d'oxydation du type para ou ortho comportant deux fonctions amines ou une fonction amine et une
35 fonction hydroxy en position para ou ortho l'une par rapport à l'autre,

et/ou un dérivé hydroxyindolique ou un dérivé hydroxyindolinique

et au moins une composition comportant une enzyme du type laccase d'origine végétale ou un extrait actif en comportant, à titre d'agent oxydant.

- 5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le dérivé hydroxyindolique ou hydroxyindolinique est choisi parmi ceux de formule (I) :

10



15

dans laquelle :

- 20 R₄ désigne hydrogène, alkyle ou hydroxyalkyle,
 R₅ représente hydrogène, alkyle ou COOR, R représentant hydrogène ou alkyle,
 R₆ représente un atome d'hydrogène, alkyle ou aminoalkyle,
 R₁ représente OH,
 R₂ représente hydrogène, OH ou OR, R étant un alkyle,
 25 R₃ représente hydrogène, alcoxy ou alkyle,
 sous réserve que R₁ et R₂ soient en position ortho ou para, l'un par rapport à l'autre, les radicaux alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone.

30

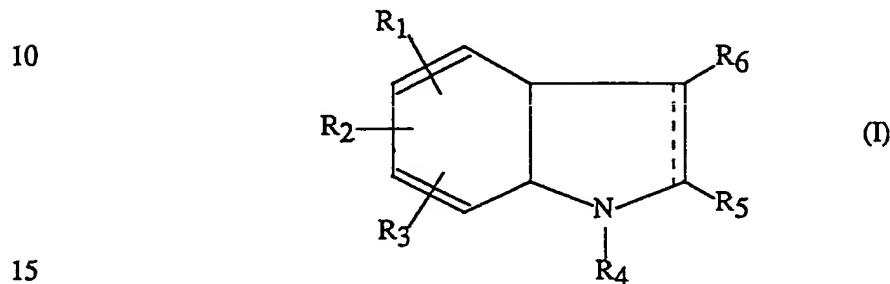
10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la composition comportant des précurseurs de colorants d'oxydation comporte en outre des coupleurs.

35

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les dérivés hydroxyindoliques sont choisis parmi ceux de formule (I) où R₁ représente OH, R₂ représente OH ou OR, R représentant un alkyle.

12. Composition de coloration oxydative des cheveux, caractérisée en ce qu'elle comporte :

(A) un constituant comportant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant d'oxydation du type para ou ortho, ayant deux fonctions amines ou une fonction amine et une fonction hydroxy, en position para ou ortho l'une par rapport à l'autre et/ou un dérivé hydroxyindolique ou hydroxyindolinique de formule (I) :



dans laquelle R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ ont les significations indiquées dans la revendication 9.

et

(B) un constituant oxydant comportant, dans un solvant cosmétiquement acceptable, au moins une enzyme du type laccase d'origine végétale ou un extrait actif de végétaux en contenant, telle que définie dans l'une des revendications 4 à 6.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'un ou l'autre des constituants comporte en outre des coupleurs.

14. Procédé de traitement cosmétique selon la revendication 7 constitué par un procédé de déformation permanente des cheveux, caractérisé en ce qu'il comporte l'application d'une composition réductrice sur les cheveux soumis à une déformation mécanique, puis, après un temps de pose et un rinçage, l'application sur les cheveux dans leur nouvelle forme, d'une composition neutralisante ou oxydante, comportant au moins une enzyme du type laccase d'origine végétale telle que définie dans l'une des revendications 4 à 6 ou un extrait actif de végétaux en comportant, et, après un temps de pose, un rinçage.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la composition de neutralisation ou d'oxydation contenant au moins une laccase d'origine végétale est constituée par un broyat de matériel végétal.
- 5 16. Composition réductrice pour fixer la déformation permanente des cheveux, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une enzyme du type laccase d'origine végétale définie dans l'une des revendications 1 et 4 à 6, sous forme d'un broyat ou d'une solution d'agents actifs ou d'enzymes purifiées.
- 10 17. Dispositif à plusieurs compartiments comportant au moins deux compartiments et destinés à la teinture ou à la déformation permanente des cheveux comportant dans un compartiment, une composition (A) définie dans l'une des revendications 12 ou 13 ou un agent réducteur pour la déformation permanente des cheveux, et dans un autre
- 15 compartiment, une composition (B) définie dans la revendication 12 ou 13 ou une composition selon la revendication 16.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9209112
FA 473554

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	EP-A-0 504 005 (PERMA SOCIÉTÉ ANONYME) * le document en entier * ---	1,2,4,7, 8,10
X	J. SOC. COSMET. CHEM. vol. 42, no. 4, 1991, pages 273 - 282 Y. TSUJINO ET AL. 'hair coloring and waving using oxidases' * le document en entier * ---	1,2,3,7, 8,14,17
X	FR-A-2 112 549 (THE PROCTER AND GAMBLE COMPANY) * le document en entier * ---	1,2,7,8, 10,17
X	PHYTOCHEMISTRY vol. 17, 7 Décembre 1977, ENGLAND pages 796 - 797 D.M. JOEL ET AL. 'LACCASE IN ANACARDIACEAE' * page 796, ligne 49 - ligne 65 * -----	4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		A61K C12N
Date d'achèvement de la recherche 30 MARS 1993		Examinateur SIERRA GONZALEZ
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

Erratum

Brevet n° 71 39 988

Demande de brevet n°

N° de publication : 2.112.549

Classification internationale : A 61 k 7/00//A 45 d 44/00

ERRATUM

Nom du 2ème prioritaire erroné.

au lieu de :

"John Francis SULFIVAN"

il faut lire :

"John Francis SULLIVAN"